

06.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

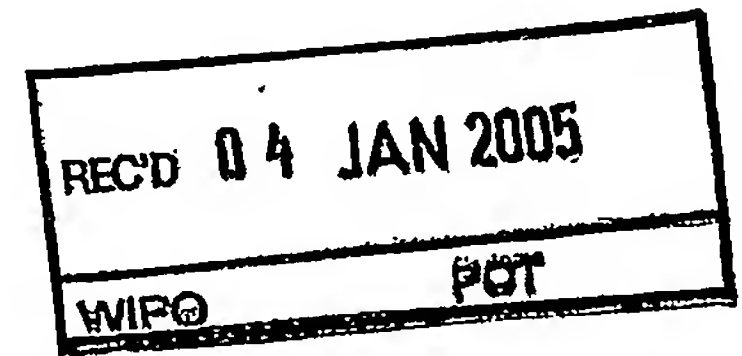
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-380187
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-380187]

出願人 ポリプラスチックス株式会社
Applicant(s):

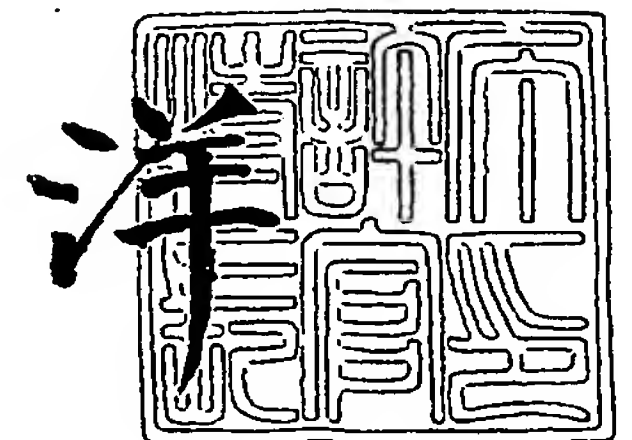


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P030112
【提出日】 平成15年11月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 5/25
C08K 5/098
C08L 59/00

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株式会社内
【氏名】 原科 初彦

【特許出願人】
【識別番号】 390006323
【氏名又は名称】 ポリプラスチックス株式会社

【代理人】
【識別番号】 100090686
【弁理士】
【氏名又は名称】 鋤田 充生
【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009829
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9704625

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するための抑制剤組成物であって、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤組成物。

【請求項 2】

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、ヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表 3 A 族金属、4 A 族金属、5 A 族金属、6 A 族金属、7 A 族金属、8 族金属、1 B 族金属、2 B 族金属、3 B 族金属及び 4 B 族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩である請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 3】

カルボン酸ヒドラジドが、脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド及びダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドから選択された少なくとも一種であり、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、ヒドロキシ C₃₋₂₂ 脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸と、アルカリ土類金属との塩である請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 4】

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸と、アルカリ土類金属塩との塩である請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 5】

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が含水塩である請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 6】

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、クエン酸カルシウム又はクエン酸マグネシウムである請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 7】

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合が、カルボン酸ヒドラジド 1 重量部に対して、0.01～100 重量部である請求項 1 記載の抑制剤組成物。

【請求項 8】

さらに吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含有する請求項 1 記載のアルデヒド抑制剤組成物。

【請求項 9】

少なくともカルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分が基材に保持又は担持されている請求項 1 記載のアルデヒド抑制剤組成物。

【請求項 10】

ポリアセタール樹脂と、請求項 1～9 のいずれかの項に記載のアルデヒド抑制剤組成物とを含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 11】

アルデヒド抑制剤組成物の割合が、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 0.001～20 重量部である請求項 10 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 12】

さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項 10 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 13】

酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 14】

加工安定剤が、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコン系化合物から成る群より選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 15】

耐熱安定剤が、塩基性窒素化合物、ホスフィン系化合物、有機カルボン酸又は有機カル

ボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから成る群より選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 16】

耐熱安定剤が、モノカルボン酸のアルカリ土類金属塩及びアルカリ土類金属酸化物より選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 17】

耐候（光）安定剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物及びヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物から成る群より選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 18】

耐衝撃性改良剤が、アクリル系コアシェルポリマー、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、スチレン系エラストマー、及び熱可塑性ポリエステル系エラストマーから選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 19】

光沢性制御剤が、アクリル系樹脂及びスチレン系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項 12 記載の樹脂組成物。

【請求項 20】

摺動性改良剤が、オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項 12 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 21】

ポリアセタール樹脂のペレットと、アルデヒド抑制剤組成物又はアルデヒド抑制剤組成物を含むマスターバッチとが共存している請求項 10 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 22】

ポリアセタール樹脂と、請求項 1 記載のアルデヒド抑制剤組成物とを押し出機で熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、少なくともカルボン酸ヒドラジドを押し出機のサイドフィード口からフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 23】

ポリアセタール樹脂と、請求項 1 記載のアルデヒド抑制剤組成物とを押し出機で熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、前記押し出機における平均滞留時間が 300 秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 24】

請求項 10 記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項 25】

(1) 温度 80℃で 24 時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm² 当り 1.0 μg 以下及び／又は (2) 温度 60℃、飽和湿度の密閉空間で 3 時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積 1 cm² 当り 1.2 μg 以下である請求項 24 記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項 26】

成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択される少なくとも一種である請求項 24 記載のポリアセタール樹脂成形品。

。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルデヒド抑制剤組成物およびポリアセタール樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルデヒド生成源からのアルデヒド類の発生を効率よく低減又は抑制する抑制剤組成物、この抑制剤組成物を配合したポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記ポリアセタール樹脂組成物で形成された成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアクロレインなどのアルデヒド類は、環境や健康へ悪影響を及ぼす因子の一つとして、注目されている。従来、これらのアルデヒド類は、接着剤や樹脂（フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ポリアセタール樹脂など）の原料、防腐剤などとして使用されている。また、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなど）の酸化により、原料である重合モノマーの酸化物であるアセトアルデヒドやアクロレインが生成することが知られている。そのため、製品からアルデヒド類が放散したり、製品が液体に接触することにより、アルデヒド類が液体に溶出し、周辺環境を汚染することが懸念されている。特に、製品が酸化や加熱などにより劣化又は分解すると、アルデヒドの発生量は多くなる。

【0003】

このようなアルデヒド類の発生を抑制するための抑制剤としては、従来より、尿素化合物、アミノトリアジン化合物、ヒドラジド化合物、ポリアミドなどの塩基性窒素化合物が有効であることが知られている。これらの従来の抑制剤の中では、ヒドラジド化合物（特に、カルボン酸ヒドラジド）がアルデヒド類の抑制能力が高いことが知られている。例えば、特開平10-36681号公報（特許文献1）には、ヒドラジド化合物（モノヒドラジド化合物、ジヒドラジド化合物、ポリアクリル酸ヒドラジドなど）と合成樹脂とを含む消臭性組成物が、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等のアルデヒド類の消臭に顕著な効果を有すること、及びこの消臭効果が長期間に亘って持続することが開示されている。また、特開平4-345648号公報（特許文献2）には、モノカルボン酸ヒドラジド、ジカルボン酸ヒドラジド、ポリアクリル酸ポリヒドラジドなどのヒドラジド化合物をポリアセタール樹脂に含有させると、樹脂組成物からのホルムアルデヒド臭を低減できることが開示されている。

【0004】

しかし、カルボン酸ヒドラジドはアルデヒド類の抑制能力がある程度高いものの、アルデヒド類の危険性が注目されるにつれ、更に高いレベルでアルデヒド類の発生を抑制することが求められている。また、カルボン酸ヒドラジドは、熱の作用や他の化学物質との共存下で、変色を起こす場合があり、製品の品質や外観を損なう。

【特許文献1】 特開平10-36681号公報（請求項1、段落番号[0011]、[0017]及び[0024]）

【特許文献2】 特開平4-345648号公報（請求項1、段落番号[0001]、[0009]～[0012]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を高めて、アルデヒド生成源からのアルデヒドの発生を効率よく抑制できるアルデヒド抑制剤組成物を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、ポリアセタール樹脂又は成形品を変色させることなく、樹脂又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制できるポリアセタール樹脂組成物及び

その製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0007】

本発明のさらに他の目的は、少量の添加でも、ポリアセタール樹脂からアルデヒドが発生するのを効率よく抑制できるアルデヒド抑制剤組成物及びポリアセタール樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

本発明の別の目的は、変色及びホルムアルデヒドの発生が抑制されたポリアセタール樹脂成形品を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに別の目的は、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制するとともに、耐候（光）性、耐衝撃性、（低）光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記の目的を達成する為、アルデヒドの抑制剤であるカルボン酸ヒドラジドに関して、一連の抑制剤の探索検討を行なった結果、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、カルボン酸ヒドラジドに起因して樹脂を変色させることなく、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド抑制能力を顕著に向上させること、さらには、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含む抑制剤組成物をポリアセタール樹脂に配合すると、ポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを顕著に抑制できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】

すなわち、本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するための抑制剤組成物であって、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含んでいる。前記カルボン酸ヒドラジドは、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド（脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド、ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド）、ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジド、及びポリマー型カルボン酸ヒドラジド（カルボキシル基を有するポリマーの酸ヒドラジド）などであってもよい。前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩は、ヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸（クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸などのヒドロキシC₃-22脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸など）と、アルカリ金属、アルカリ土類金属（Mg、Caなど）、周期表第3A族金属、4A族金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属及び4B族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩であってもよい。抑制剤組成物において、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合は、カルボン酸ヒドラジド1重量部に対して、0.01～100重量部程度であってもよい。また、前記抑制剤組成物は吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。前記抑制剤組成物においては、少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドと前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分が、基材に保持又は担持されていてもよい。

【0012】

本発明には、ポリアセタール樹脂と前記アルデヒド抑制剤組成物とを含むポリアセタール樹脂組成物及びこの樹脂組成物で形成された成形品も含まれる。前記樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂のペレットとアルデヒド抑制剤組成物又はアルデヒド抑制剤組成物を含むマスターバッチとが共存していてもよい。前記樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。前記成形品は、自動車部品、電気・電子部品（電気及び／又は電子部品）、建材・配管部品（建材及び／又は配管部品）、生活・化粧品用部品（生活及び／又は化粧品用部品）並びに医用部品などであってもよい。

【0013】

本発明には、ポリアセタール樹脂と前記アルデヒド抑制剤組成物とを押出機を用いて溶融混合する樹脂組成物の製造方法において、(a) 少なくともカルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィード口からフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法及び(b) 前記押出機における平均滞留時間が300秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法も含まれる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを組み合わせるので、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を高めて、アルデヒド生成源に隣接又は混合することなどにより前記生成源からのアルデヒドの発生を効率よく抑制でき、周辺環境(作業環境、使用環境など)を大きく改善できる。また、前記抑制剤組成物を含むポリアセタール樹脂組成物では、上記抑制剤組成物における特定の組合せにより、カルボン酸ヒドラジドを用いているにも拘わらず、押出加工及び/又は成形加工に伴う高温加工条件下で加工しても、ポリアセタール樹脂又は成形品の変色を防止して成形品の品質を向上できるとともに、樹脂又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を極めて低レベルに抑制することができる。さらに、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を用いることによりカルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を大幅に向上できるので、抑制剤組成物を少量添加するだけで、ポリアセタール樹脂からアルデヒドが発生するのを効率よく抑制することができる。また、他の添加剤(耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤など)を添加すると、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制しつつ、耐候(光)性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

[アルデヒド抑制剤組成物]

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とで構成されている。

【0016】

(カルボン酸ヒドラジド)

カルボン酸ヒドラジドとしては、分子中にヒドラジノカルボニル基 $[-C(=O)NH-NH_2]$ を少なくとも1つ有していればよく、種々のカルボン酸ヒドラジドが使用できる。

【0017】

カルボン酸ヒドラジドを形成するカルボン酸は、一価のカルボン酸(モノカルボン酸)であってもよく、多価カルボン酸、例えば、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などのポリカルボン酸であってもよい。カルボン酸ヒドラジドにおけるヒドラジノカルボニル基の数も特に制限されず、対応するカルボン酸の少なくとも一部のカルボキシル基がヒドラジド化されていればよく、全てのカルボキシル基がヒドラジド化されていてもよい。例えば、ポリカルボン酸のヒドラジドの場合、ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド(例えば、ジカルボン酸のモノ又はジヒドラジド、トリカルボン酸のモノ乃至トリヒドラジドなど)であってもよい。

【0018】

カルボン酸ヒドラジドは、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド(例えば、脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド、ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドなど)、ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジド、及びポリマー型カルボン酸ヒドラジド(カルボキシル基を有するポリマーの酸ヒドラジドなど)のいずれであってもよい。前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸は、ヘテロ原子として、窒素、酸素及びイオウ原子から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。

。ヘテロ原子含有基は、鎖状又は環状のいずれであってもよい。

【0019】

前記炭化水素系カルボン酸ヒドラジドのうち、脂肪族カルボン酸ヒドラジドとしては、例えば、モノカルボン酸ヒドラジド〔ラウリン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リノール酸などの置換基（ヒドロキシ基など）を有していてもよい飽和又は不飽和C₂₋₄₀脂肪族モノカルボン酸のモノヒドラジドなど〕、多価カルボン酸ヒドラジド〔脂肪族ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド、例えば、飽和C₂₋₄₀脂肪族ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸など）、不飽和C₄₋₄₀脂肪族ジカルボン酸（イタコン酸、ソルビン酸、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸など）などのモノ又はジヒドラジドなど〕、ヒドロキシカルボン酸（乳酸、D-体、L-体又はDL-体のリンゴ酸、D-体、L-体、DL-体又はメソ体の酒石酸、クエン酸などのモノ又はポリヒドロキシC₄₋₂₀モノ又はポリカルボン酸など）のヒドラジドなどが挙げられる。なお、多価カルボン酸のヒドラジドには、多価カルボン酸エステルヒドラジド、例えば、アジピン酸モノメチルエステルヒドラジド、セバシン酸モノメチルエステルヒドラジド、ドデカン二酸モノメチルエステルヒドラジドなどのジカルボン酸モノC₁₋₄アルキルエステルヒドラジドなども含まれる。また、前記ポリカルボン酸ヒドラジドにおいて、一部のヒドラジノ基（-NHNH₂）はヒドラゾン化されていてもよい。このようなヒドラジドには、例えば、ジカルボン酸ジヒドラジドのモノケトンヒドラゾン（例えば、アジピン酸ジヒドラジドのモノアセトンヒドラゾンなど）などが含まれる。これらのうち、炭素数2～20程度の脂肪族カルボン酸ヒドラジド（C₂₋₂₀飽和カルボン酸ヒドラジド、C₄₋₂₀不飽和カルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシC₄₋₂₀ポリカルボン酸ヒドラジドなど）が好ましい。

【0020】

脂環族カルボン酸ヒドラジドとしては、モノカルボン酸ヒドラジド（シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸などの飽和又は不飽和C₅₋₈脂環族モノカルボン酸のヒドラジドなど）、多価カルボン酸ヒドラジド類（1, 2-、1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などの飽和又は不飽和C₅₋₈脂環族ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジドなど）などが挙げられる。これらの脂環族カルボン酸ヒドラジドは、脂環族環上に置換基を有していてもよい。

【0021】

カルボン酸ヒドラジドとしては、モノカルボン酸ヒドラジド類〔芳香環上に置換基を有していてもよい安息香酸及び α -又は β -ナフトエ酸などのC₆₋₁₀アレーンモノカルボン酸のヒドラジドなど〕、多価カルボン酸ヒドラジド類〔イソフタル酸モノ又はジヒドラジド、テレフタル酸モノ又はジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ乃至トリヒドラジド、ピロメリット酸モノ乃至テトラヒドラジド、1, 4-又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸のモノ乃至テトラヒドラジドなどのC₆₋₁₀アレーンポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド；ビスC₆₋₁₀アレーンポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド、例えば、3, 3'-、3, 4'-又は4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス（カルボキシフェニル）直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄アルカンの（ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸など）、ビス（カルボキシフェノキシ）直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄アルカン（ジフェノキシエタンジカルボン酸など）、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸；4, 4'-、4, 4', 4'-ターフェニルジカルボン酸、4, 4', 4'-クォーターフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸のモノ又はジヒドラジド〕などが挙げられる。なお、芳香族ポリカルボン酸ヒドラジドには、芳香族ポリカルボン酸エステルヒドラジド、例えば、イソフタル酸モノメチルエステルヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノメチルエステルヒドラジド、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸モノメチルエステルヒドラジドなどの芳香族ジカルボン酸モノC₁₋₄アルキルエステルモノヒドラジドも含まれる。

【0022】

これらの芳香族カルボン酸ヒドラジドは、芳香環上に置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族カルボン酸ヒドラジドの具体例としては、例えば、置換安息香酸（*o*-、*m*-又は*p*-メチル安息香酸、2, 4-, 3, 4-, 3, 5-又は2, 5-ジメチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジテブチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-フェニル安息香酸、4-アセトキシ-3-フェニル安息香酸、4-フェニル安息香酸、4-(4'-ビフェニル)安息香酸、*o*-、*m*-又は*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-、*m*-又は*p*-アセトキシ安息香酸など)のヒドラジド、置換 α -又は β -ナフトエ酸ヒドラジド（3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドなど）などが挙げられる。

【0023】

ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドとしては、ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドとしては、鎖状飽和（又は水添）ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド（鎖状飽和又は水添リノールダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど）、鎖状不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド（鎖状リノレンジダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど）などの鎖状飽和又は不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド；環状飽和（又は水添）ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド（環状飽和又は水添リノールダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど）、環状不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド（環状不飽和リノールダイマー酸、環状不飽和オレインダイマー酸、環状不飽和リノレンジダイマー酸などのモノ又はジヒドラジドなど）などの環状飽和又は不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドなどのC₂₀₋₆₀ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド（例えば、飽和又は不飽和鎖状又は環状C₂₀₋₄₀ダイマー酸モノ又はジヒドラジド、飽和又は不飽和鎖状又は環状C₃₀₋₆₀トリマー酸モノ乃至トリヒドラジドなど）などが挙げられる。

【0024】

前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジドのうち、窒素原子含有基を有する鎖状カルボン酸ヒドラジド（モノ又はポリカルボン酸のヒドラジド）としては、例えば、アミノ酸ヒドラジド（ α -、 β -、 γ -又は δ -アミノ酸、例えば、チロシン、ヒスチジン、トリプトファンなどのヒドラジドなど）、イミノジ酢酸モノ又はジヒドラジド、ニトリロ三酢酸モノ乃至トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸モノ乃至テトラヒドラジド、2, 6-ピリジンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、5~8員モノ乃至トリアザシクロアルカン基を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド（イソシアヌル環を有する脂肪族カルボン酸、例えば、1, 3, 5-トリス（2-カルボキシエチル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（3-カルボキシプロピル）イソシアヌレートなどのモノ乃至トリヒドラジドなど）、環状尿素基（環状ウレイド基も含む）を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド（ヒダントイン環を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド、例えば、1, 3-ビス（ヒドラジノカルボニルエチル）-5-イソプロピルヒダントインなど）の他、米国特許第4465830号公報、米国特許第4544733号公報、特開平3-193753号公報、特開昭58-131953号公報、特開昭59-24714号公報、特開昭59-67256号公報、特開昭60-178851号公報、又は特開昭61-183316号公報に記載のカルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。なお、これらのカルボン酸ヒドラジドのうち、不斉炭素を有するカルボン酸ヒドラジド（例えばアミノ酸ヒドラジド）は、L-、D-又はDL-体のいずれであってもよい。これらのカルボン酸ヒドラジドは、例えば、前記複素環上に置換基を有していてもよい。

【0025】

前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸ヒドラジドのうち、酸素原子含有基を有するカルボン酸ヒドラジド（モノ又はポリカルボン酸のヒドラジド）としては、環状エーテル基を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジドが挙げられる。この脂肪族カルボン酸ヒドラジドは、環状エーテル基上に置換基を有していてもよい。このようなカルボン酸ヒドラジドには、ジオキサン環含有カルボン酸ヒドラジド〔5-メチロール-5-エチル-2-（1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル）-1, 3-ジオキサンのヒドラジドなど〕、テト

ラオキソスピロ環含有カルボン酸のヒドラジド [3, 9-ビス (2-カルボキシエチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-カルボメトキシエチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-1-カルボキシメチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-1-カルボメトキシメチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカンなどのジカルボン酸のモノ又はジヒドラジドなど] などが含まれる。

【0026】

ポリマー型カルボン酸ヒドラジドとしては、ポリ (メタ) アクリル酸ヒドラジドの単独又は共重合体 (例えば、特開昭 53-142496 号公報、特開昭 54-21493 号公報、特開昭 54-43254 号公報、特開昭 56-2306 号公報、特開昭 58-69232 号公報及び特開昭 63-49300 号公報記載の重合体、市販の「アミノポリアクリルアミド APA シリーズ」大塚化学 (株) など) など] などが挙げられる。

【0027】

これらのカルボン酸ヒドラジドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0028】

前記カルボン酸ヒドラジドのうち、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド、特に、脂肪族カルボン酸ヒドラジド (例えば、炭素数 2~16 程度の脂肪族カルボン酸ヒドラジドなど)、芳香族カルボン酸ヒドラジドが好ましい。

【0029】

なお、前記のように、カルボン酸ヒドラジドは、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状アルキル基 (メチル、エチル基など)、ヒドロキシアルキル基 (メチロール、エチロール基など)、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ基など)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル基など)、アシル基 (アセチル基など)、アシルオキシ基 (アセトキシ基など)、カルバモイル基又は N-置換カルバモイル基、アミノ基又は N-置換アミノ基 (アセトアミノ基など)、ニトリル基などを有していてもよい。置換基の置換位置は特に制限されないが、前記のように、通常、ヒドラジノカルボニル基に結合した炭化水素基 (脂肪族基、脂環族環、芳香族環など) やヘテロ原子含有基上に有していてもよい。置換基の個数は、特に制限されず、1~5 個、好ましくは 1~4 個、さらに好ましくは 1~3 個程度であってもよい。

【0030】

カルボン酸ヒドラジドの分子量は、特に制限されず、50~300 万程度の広い範囲から選択できる。前記カルボン酸ヒドラジドは、例えば、分子量 60~300 程度の低分子量化合物、分子量 300~1000 程度の中分子量化合物、分子量 1000~3000 程度の高分子量化合物、数平均分子量 300~300 万程度の数平均分子量を有する重合体の何れであってもよい。

【0031】

(ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩)

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を形成するヒドロキシ多価カルボン酸としては、少なくとも 1 つのヒドロキシ基を有するポリカルボン酸、例えば、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などが挙げられる。ヒドロキシ多価カルボン酸において、ヒドロキシ基の個数は、特に制限されず、例えば、1~4 個、好ましくは 1~3 個、さらに好ましくは 1 又は 2 個であってもよい。

【0032】

このようなヒドロキシ多価カルボン酸としては、ヒドロキシ多価脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ脂環族多価カルボン酸 (1, 4-ジカルボキシ-2-ヘキサノールなどのヒドロキシ C₅₋₈ シクロアルカン-ジ又はトリカルボン酸など)、ヒドロキシ芳香族多価カルボン酸 (ヒドロキシベンゼンジカルボン酸などのヒドロキシ C₆₋₁₀ アレーン-ジ乃至テトラカルボン酸など) などが使用できる。

【0033】

前記ヒドロキシ多価脂肪族カルボン酸としては、特に、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロキシヘキサデカン二酸などのヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸（ヒドロキシC₃₋₂₂脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸など）などを使用するのが好ましい。なお、分子内に不斉中心を有するヒドロキシ多価カルボン酸は、D-、L-、DL-体のいずれであってもよく、またメソ体であってもよい。

【0034】

これらのヒドロキシ多価カルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて、金属と共に金属塩を形成してもよい。これらの化合物のうち、特に、D-体、L-体、DL-体又はメソ体の酒石酸、D-体、L-体又はDL-体のリンゴ酸、及びクエン酸などのモノ乃至ジヒドロキシC₃₋₁₀脂肪族ジ又はトリカルボン酸などが好ましい。

【0035】

金属塩を形成する金属としては、例えば、アルカリ金属（K、Naなど）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Baなど）、周期表第3A族金属（Yなど）、4A族金属（Tiなど）、5A族金属（Vなど）、6A族金属（Crなど）、7A族金属（Mnなど）、8族金属（Fe、Ru、Co、Ni、Pdなど）、1B族金属（Cuなど）、2B族金属（Znなど）、3B族金属（Alなど）、4B族金属（Sn、Pbなど）などが挙げられる。金属の価数は特に制限されず、例えば、1～4価、好ましくは2～4価、さらに好ましくは2又は3価であってもよい。

【0036】

これらの金属のうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第2B族金属、3B族金属、4B族金属、及び8族金属（特に、Mg、Caなどのアルカリ土類金属）が好ましい。

【0037】

前記金属は、単独でヒドロキシ多価カルボン酸と共に金属塩を形成してもよく、複数の金属を組み合わせてヒドロキシ多価カルボン酸とともに複塩を形成してもよい。

【0038】

金属塩は、前記ヒドロキシ多価カルボン酸と金属とを適宜組み合わせて構成できる。なお、金属塩は、正塩であってもよく、部分金属塩である水素塩であってもよい。また、金属塩は、含水塩及び無水塩のいずれであってもよい。このような金属塩の具体例としては、例えば、クエン酸アルカリ土類金属塩〔クエン酸マグネシウムMg₃(C₆H₅O₇)₂、クエン酸水素マグネシウムMgH(C₆H₅O₇)、クエン酸カルシウムCa₃(C₆H₅O₇)₂、クエン酸水素カルシウムCaH(C₆H₅O₇)など〕、リンゴ酸アルカリ土類金属塩〔リンゴ酸マグネシウムMgC₄H₄O₅、リンゴ酸カルシウムCaC₄H₄O₅、リンゴ酸水素カルシウムCa(HC₄H₄O₅)₂など〕、酒石酸アルカリ土類金属塩〔酒石酸マグネシウムMgC₄H₄O₆、酒石酸水素マグネシウムMg(HC₄H₄O₆)₂、酒石酸カルシウムCaC₄H₄O₆、酒石酸水素カルシウムCa(HC₄H₄O₆)₂、CaH₆(C₄H₄O₆)₄など〕などが挙げられる。

【0039】

前記金属塩のうち、例えば、ヒドロキシC₃₋₆脂肪族ジ又はトリカルボン酸（特にクエン酸）とアルカリ土類金属（特にCa）との塩などが好ましい。これらの中でも、クエン酸カルシウム（クエン酸三カルシウム）、クエン酸マグネシウムが好ましい。また、金属塩としては、含水塩、例えば、クエン酸カルシウムやクエン酸マグネシウムの含水塩（クエン酸三カルシウムの三水塩、四水塩；クエン酸マグネシウムの九水塩、十四水塩など）なども好ましい。

【0040】

これらのヒドロキシ多価カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0041】

本発明のアルデヒド抑制剤組成物において、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合（

重量比)は、カルボン酸ヒドラジド1重量部に対して、0.001~100重量部(例えば、0.003~50重量部)、好ましくは0.005~30重量部、さらに好ましくは0.01~10重量部(例えば、0.01~5重量部)程度であつてもよく、通常、0.02~5重量部(例えば、0.02~2重量部)程度であつてもよい。

【0042】

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、さらに、吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。また、アルデヒド抑制剤組成物において、アルデヒド抑制剤成分は、基材に保持又は担持されていてもよい。本発明の抑制剤組成物には、このような複合組成物も含まれる。

【0043】

前記吸着剤としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、アルミナ、活性炭、セピオライトなどの多孔質吸着剤、シクロデキストリンなどが挙げられる。吸着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。アルデヒド抑制剤組成物において、少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドと前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分は、前記吸着剤に、例えば、吸着、インターカレート、包接などにより、担持又は保持されていてもよい。

【0044】

前記樹脂としては、熱可塑性又は熱硬化性樹脂などの各種合成樹脂、例えば、オレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなどのホモポリマーの他、共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体など)、ハロゲン含有樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなど)、ビニル系樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど)、アクリル系樹脂((メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルなどのアクリル系モノマーの単独又は共重合体など)、スチレン系樹脂(ポリスチレンなどの単独重合体の他、共重合体、例えば、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、SBR、SBS樹脂、SEBS樹脂など)、ポリエステル(ポリブチレンテレフタレートなどのホモポリエステル又はコポリエステルなど)、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0045】

アルデヒド抑制剤組成物において、アルデヒド抑制剤成分は前記樹脂と混合されていてもよく、前記樹脂で構成された繊維及び/又は粒子などにアルデヒド抑制剤成分が担持又は保持されていてもよい。

【0046】

前記基材としては、木材(天然木材、合板、化粧板など)、紙、繊維、布(織布又は不織布など)、セラミックなどが挙げられる。

【0047】

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源に対して近接(接触、被覆又は包装など)させることによりアルデヒド雰囲気中のアルデヒドを効率よく除去することができ、雰囲気中のアルデヒド濃度を低減できる。また、前記アルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源に含有させて用いることにより、生成源からアルデヒドが発生するのを抑制することができる。なお、アルデヒド生成源の種類は特に制限されず、例えば、アルデヒド類を生成する建材、家具、アルデヒド臭を生成する成分[たばこの喫煙源、アルデヒドを生成する樹脂(フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フuran樹脂、キシレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂など)など]などが含まれる。

【0048】

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、特にポリアセタール樹脂に配合して用いることにより、ポリアセタール樹脂からホルムアルデヒドが発生するのを効果的に抑制できる。

【0049】

[ポリアセタール樹脂組成物]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、前記アルデヒド抑制剤組成物と、ポリアセタール樹脂とで構成されている。

【0050】

(ポリアセタール樹脂)

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基 ($-\text{OCH}_2-$) を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー (例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー (例えば、ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン」など) が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度 (好ましくは炭素数2~4程度) のオキシアルキレン単位 (例えば、オキシエチレン基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など) が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~15モル% (例えば、0.05~10モル%)、さらに好ましくは0.1~10モル%程度の範囲から選択できる。

【0051】

ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。

【0052】

前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0053】

本発明では、カルボン酸ヒドラジド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩からで構成されたアルデヒド抑制剤組成物を添加することにより、ポリアセタール樹脂を変色させることなく、ポリアセタール樹脂からのホルムアルデヒドの発生を著しく抑制できる。また、本発明のアルデヒド抑制剤組成物を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が少量添加で発現し、押出及び成形加工安定性 (変色安定性) に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0054】

本発明のポリアセタール樹脂組成物では、前記特定のアルデヒド抑制剤組成物を用いるので、この抑制剤組成物を少量添加するだけで、効率よくアルデヒドの発生を抑制できる。ポリアセタール樹脂組成物において、前記アルデヒド抑制剤組成物の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001~20重量部、好ましくは0.002~10重量部 (例えば、0.003~3重量部)、さらに好ましくは0.005~2重量部程度であってもよい。前記割合が少なすぎるとホルムアルデヒドの発生量を効率よく低減するのが困難であり、多すぎると成形性や機械的強度が低下する虞がある。

【0055】

本発明のポリアセタール樹脂組成物では、前記アルデヒド抑制剤組成物を配合するだけで、ホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制でき、加工安定性を改善できる、さらに、酸化防止剤 (ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物)、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候 (光) 安定剤、耐衝撃改良剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択

された少なくとも一種を含んでもいてもよい。なお、安定剤（前記酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候（光）安定剤）としては、分子内にエステル結合 $[-C(=O)O-]$ を構造単位として含有しない化合物を用いてもよい。

【0056】

（酸化防止剤）

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物、及びヒンダードアミン系化合物などが含まれる。

【0057】

ヒンダードフェノール系化合物としては、慣用のフェノール系酸化防止剤又は安定剤、例えば、単環式ヒンダードフェノール化合物（2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなど）、炭化水素基又はイオウ原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物〔2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタンなどのC₁₋₁₀アルキレンビス乃至テトラキス（tert-ブチルフェノール）類；4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）などのC₂₋₁₀アルケニレン又はジエニレンビス乃至テトラキス（tert-ブチルフェノール）類；1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼンなどのC₆₋₂₀アリーレン又はアラルキレンビス乃至テトラキス（tert-ブチルフェノール）類；4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）などのイオウ原子を有する基で連結されたビス（tert-ブチルフェノール）類など〕、エステル基又はアミド基を有するヒンダードフェノール化合物〔n-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）プロピオネート、n-オクタデシル-2-（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）プロピオネートなどのC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基を有するtert-ブチルフェノール；1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕などの脂肪酸のポリオールエステルで連結されたビス乃至テトラキス（tert-ブチルフェノール）類；3, 9-ビス〔2-〔3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンなどのヘテロ環基とC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基とを有するビス乃至テトラキス（tert-ブチルフェノール）類；2-tert-ブチル-6-（3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2-〔1-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル〕-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートなどのC₃₋₁₀アルケニルカルボニルオキシ基を有するtert-アルキルフェノール（例えば、tert-ブチルフェノール及びtert-ペンチルフェノールなど）；ジ-n-オクタデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのホスホン酸エステル基を有するヒンダードフェノール化合物；N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ジヒドロシナムアミド、N, N'-エチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-テトラメチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-ヘキサメチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-エチレンビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-ヘキサメチレンビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオンアミド〕、N, N'-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、N, N'-ビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベ

ンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレートなどのアミド単位を有するヒンダードフェノール化合物など) などが含まれる。中でも、*t*-ブチル(特に複数の*t*-ブチル)基を有するフェノール化合物(特に複数の*t*-ブチルフェノール部位を有する化合物)が好ましい。これらのヒンダードフェノール系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0058】

前記ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ピペリジン誘導体[4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン(C₂₋₂₀脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど)；4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン(C₇₋₁₁芳香族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど)；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(C₂₋₂₀脂肪族ジカルボン酸-ビススピペリジルエステルなど)；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキシスピペリジルエステル(芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステルなど)など]、エーテル基含有ピペリジン誘導体[4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₁₋₁₀アルコキシピペリジン(C₁₋₆アルコキシ-テトラメチルピペリジンなど)；4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₅₋₈シクロアルキルオキシ-ピペリジン；4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのアリールオキシピペリジン；4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキルオキシ-ピペリジン；1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジオキシビスピペリジン(C₁₋₁₀アルキレンジオキシ-ビスピペリジンなど)など]、アミド基含有ピペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのカルバモイルオキシピペリジン；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシ-ビスピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)アミノ]ヘキサメチレン[4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ]}など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0059】

これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記酸化防止剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~3重量部、さらに好ましくは0.01~2重量部程度であってもよい。

【0060】

(加工安定剤)

加工安定剤としては、(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコ

ール、(c)シリコン系化合物などから選択された少なくとも一種が挙げられる。

【0061】

(a) 長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸などのC₁₀₋₃₄飽和脂肪酸など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などのC₁₀₋₃₄不飽和脂肪酸など]、炭素数10以上の2価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン二酸などの2価のC₁₀₋₃₀飽和脂肪酸；デセン二酸などの2価のC₁₀₋₃₀不飽和脂肪酸など]が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和C₁₀₋₂₆脂肪酸など)も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0062】

長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミドなどが含まれる。前記脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルなどの1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、特に制限されず、1価アルコールでもよいが、通常、多価アルコールを使用する場合が多い。

【0063】

前記多価アルコールとしては、炭素数が2～8程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなど)などのジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類；ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類；及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールなど)などが例示できる。前記ポリオキシアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2～500)好ましくは平均重合度16以上(例えば、20～200程度)である。前記アルコールも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0064】

このような長鎖脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールエステル(エチレングリコールモノ又はジパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、グリセリンエステル(グリセリンモノ乃至トリパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、ペンタエリスリトールエステル(ペンタエリスリトールモノ乃至テトラパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、ポリグリセリントリスステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノ又はジラウレート、このラウレートに対応するパルミテート、ステアレート、ベヘネート、モンタネート、オレート又はリノレートなどが挙げられる。

【0065】

前記誘導体のうち、脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸(1価又は2価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。酸アミドのうち、特にビスアミドが好ましい。

【0066】

モノアミドとしては、例えば、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。

【0067】

ビスアミドにはC₁₋₆アルキレンジアミンと前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジパルミチン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド（エチレンビスステアリルアミド）、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミドなどの他、これらの酸アミドに対応するベヘン酸、モンタン酸、オレイン酸又はエルカ酸アミドなどが挙げられる。またビスアミドには、エチレンジアミン-（ステアリン酸アミド）オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。

【0068】

これらの長鎖脂肪酸又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0069】

(b) ポリオキシアルキレングリコール

ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール [例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのC₂₋₆アルキレングリコールなど] の単独又は共重合体、それらの誘導体などが含まれる。

【0070】

ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリC₂₋₄オキシアルキレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体（ランダム又はブロック共重合体など）、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンセリルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体などが挙げられる。これらのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などが好ましい。

【0071】

ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ （例えば、 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ ）、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ （例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ ）程度である。ポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0072】

(c) シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、（ポリ）オルガノシロキサンなどが含まれる。（ポリ）オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（例えば、フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサン（例えば、ジフェニルシロキサンなど）などのモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど）又は共重合体などが例示できる。なお、ポリオルガノシロキサンは、オリゴマーであってもよい。

【0073】

また、（ポリ）オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換アミノ基（ジアルキルアミノ基など）、エーテル基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基などの置換基を有する変性（ポリ）オルガノシロキサン（例えば、変性シリコーン）なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0074】

前記加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、例えば、0.001~10 重量部、好ましくは 0.01~5 重量部、さらに好ましくは 0.03~3 重量部程度から選択でき、特に 0.03~2 重量部程度であってもよい。

【0075】

(耐熱安定剤)

前記耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素化合物、(b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライト及び(f)ホスフィン化合物などが含まれる。

【0076】

(a)塩基性窒素化合物

塩基性窒素化合物としては、トリアジン化合物、グアニジン化合物、尿素化合物、アミノ酸化合物、アミノアルコール化合物、イミド化合物、及びアミド化合物から選択された少なくとも一種が使用できる。

【0077】

アミノトリアジン化合物には、メラミン又はその誘導体〔メラミン、メラミン縮合体（メラム、メレム、メロン）など〕、グアニミン又はその誘導体、及びアミノトリアジン樹脂〔メラミンの共縮合樹脂（メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、メラミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など）、グアニミンの共縮合樹脂（ベンゾグアニミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアニミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂など）〕が含まれる。

【0078】

前記アミノトリアジン化合物のうち、グアニミン誘導体には、脂肪族グアニミン化合物〔モノグアニミン類（バレログアニミン、ステアログアニミンなどのC₁₋₂₄アルキル置換グアニミンなど）、アルキレンビスグアニミン類（サクシノグアニミン、グルタログアニミンなどのC₁₋₂₄アルキレン-ビスグアニミンなど）など〕、脂環族グアニミン化合物（シクロヘキサンカルボグアニミン、ノルボルネンカルボグアニミン、シクロヘキセンカルボグアニミン、ノルボルナンカルボグアニミンなどのモノグアニミン類など）、芳香族グアニミン化合物〔モノグアニミン類（ベンゾグアニミン、置換基を有するベンゾグアニミン、例えば、トルグアニミン、キシログアニミン、フェニルベンゾグアニミン、ヒドロキシベンゾグアニミン、4-（4'-ヒドロキシフェニル）ベンゾグアニミン、シアノベンゾグアニミン、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾグアニミン、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾグアニミンなど）、 α -又は β -ナフトグアニミン、ポリグアニミン類（フタログアニミン、イソフタログアニミン、テレフタログアニミン、ナフトレンジグアニミン、ピフェニレンジグアニミンなど）、アラルキル又はアラルキレンジグアニミン類（フェニルアセトグアニミン、 β -フェニルプロピオグアニミン、o-, m-又はp-キシリレンビスグアニミンなど）など〕、ヘテロ原子含有グアニミン系化合物〔アセタール基含有グアニミン類（2,4-ジアミノ-6-（3,3-ジメトキシプロピル-s-トリアジンなど）、ジオキサン環含有グアニミン類（〔2-（4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル）エチル]-1,3-ジオキサン、〔2-（4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル）エチル]-4-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンなど）、テトラオキソスピロ環含有グアニミン類（CTU-グアニミン、CMTU-グアニミンなど）、イソシアヌル環含有グアニミン類（1,3,5-トリリス〔2-（4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル）エチル〕イソシアヌレート、1,3,5-トリリス〔3-（4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル）プロピル〕イソシアヌレートなど）、イミダゾール環含有グアニミン類（特開昭47-41120号公報記載のグアニミン化合物など）、特開2000-154181号記載のグアニミン化合物など）などが挙げられる。また、上記のメラミン、メラミン誘導体、グアニミン系化合物のアルコキシメチル基がアミノ基に置換した化合物〔例えば、モノ乃至ヘキサメトキシメチルメラミン、モノ乃至テトラメトキシメチルベンゾグアニミン、モ

ノ乃至オクタメトキシメチルCTU-グアニミンなど] なども含まれる。これらのグアニミン化合物は、前記カルボン酸ヒドラジドの項で例示の置換基を1~5個程度有していてもよい。

【0079】

グアニジン化合物には、例えば、非環状グアニジン（グリコシアミン、グアノリン、グアニジン、シアノグアニジンなど）、環状グアニジン（グリコシアミジン、クレアチニンなどのグリコシアミジン類；オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸などのオキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジンなど）；イミノ基置換ウラゾール化合物（イミノウラゾール、グアナジンなど）；イソシアヌール酸イミド類（イソアンメリド、イソアンメリンなど）；マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン；メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

【0080】

尿素化合物としては、例えば、非環状尿素化合物〔尿素、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素、非環状の尿素縮合体（ビウレット、ビウレアなどの尿素的多量体；メチレン二尿素、ホルム窒素などの尿素とアルデヒド化合物との縮合体など）、環状尿素化合物〔環状モノウレイド、例えば、アルキレン尿素（エチレン尿素、クロトニリデン尿素など）、アリーレン尿素（イメサチンなど）、ジカルボン酸のウレイド（パラバン酸、バルビツル酸、イソシアヌール酸、ウラミルなど）、 β -アルデヒド酸のウレイド（ウラシル、チミン、ウラゾールなど）、 α -オキシ酸のウレイド（ヒダントイン類、例えば、ヒダントイン；5-メチルヒダントイン；5-フェニルヒダントイン、5-（o-, m-, 又はp-ヒドロキシフェニル）ヒダントイン、5-（o-, m-, 又はp-アミノフェニル）ヒダントイン；5-ベンジルヒダントイン；5, 5-ジメチルヒダントイン；5-メチル-5-フェニルヒダントイン；5, 5-ジフェニルヒダントイン；5, 5-ジベンジルヒダントイン；ペンタメチレンビスヒダントイン；アラントイン又はその金属塩（アラントインジヒドロキシアルミニウム塩などのA1塩など）など）；環状ジウレイド、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸、アセチレン尿素（グリコールウリル）又はその誘導体（モノ乃至テトラ（C₁₋₄アルコキシC₁₋₄アルキル）グリコールウリルなど）、クロチリデンジウレア、 α -オキシ酸のジウレイド（1, 1, -メチレンビス（5, 5-ジメチルヒダントイン）など）、p-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド（アロキサンチン、プルプル酸など）など〕などが例示できる。

【0081】

アミノ酸類としては、 α -アミノ酸〔モノアミノモノカルボン酸類（グリシン、アラニン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、システイン、 α -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸など）、モノアミノジカルボン酸類（アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など）、ジアミノモノカルボン酸類（リジン、アルギニン、ヒスチジンなど）など〕、 β -アミノ酸（ β -アラニン、 β -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシニコメロン酸など）、 γ -アミノ酸（ γ -アミノ酪酸など）、 δ -アミノ酸（ δ -アミノ-n-吉草酸など）などが例示できる。なお、アミノ酸類は、D-体、L-体、DL体の何れであってもよく、さらに、カルボキシ基が金属塩化（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など）、アミド化、ヒドラジド化、エステル化（メチルエステル、エチルエステルなど）されたアミノ酸誘導体も含む。

【0082】

アミノアルコール化合物には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンなどのアミノC₁₋₁₀脂肪族モノ又はポリオールが挙げられる。

【0083】

イミド化合物としては、フタル酸イミド、トリメリット酸イミド、ピロメリット酸イミドなどの芳香族多価カルボン酸イミドなどが使用できる。

【0084】

アミド化合物には、脂肪族カルボン酸アミド類（マロンアミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、ドデカン二酸アミドなど）、環状カルボン酸アミド類（ ϵ -カプロラクタムなど）、芳香族カルボン酸アミド（安息香酸アミド、*o*-、*m*-又は *p*-アミノベンズアミド、イソフタル酸ジアミド、テレフタル酸アミドなど）、ポリアミド系樹脂 [例えば、ナイロン3（ポリ β -アラニン）、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン9Tなど]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、架橋体であってもよいポリ（メタ）アクリル酸アミド単独又は共重合体 [米国特許第5011890号公報に記載の重合体など]、ポリ（ビニルラクタム）単独又は共重合体 [ポリ（*N*-ビニルピロリドン）の単独又は共重合体など]（例えば、特開昭55-52338号公報、米国特許第3204014号公報に記載の単独又は共重合体など）、ポリ（*N*-ビニルカルボン酸アミド）、*N*-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体（例えば、特開2001-247745号公報、特開2001-131386号公報、特開平8-311302号公報、特開昭59-86614号公報、米国特許第5455042号公報、米国特許第5407996号公報、米国特許第5338815号公報に記載の単独又は共重合体など）が挙げられる。

【0085】

(b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸としては、 pK_a が3.6以上のカルボキシル基含有化合物が使用できる。このような有機カルボン酸としては、例えば、特開2000-239484号公報に記載の有機カルボン酸などが例示できる。

【0086】

有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属（Li, Na, Kなどのアルカリ金属；Mg, Caなどのアルカリ土類金属；Znなどの遷移金属など）との塩が挙げられる。

【0087】

前記金属塩を形成する有機カルボン酸は、低分子又は高分子のいずれであってもよく、前記長鎖脂肪酸の項で例示した長鎖飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などの他、炭素数10未満の低級の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体なども使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸のうち、モノカルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記低級の飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁₋₉モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸など）又はそのオキシ酸（グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸など）、飽和C₂₋₉ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸など）などが例示できる。

【0088】

低級の不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃₋₉モノカルボン酸〔（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸など〕又はそのオキシ酸、不飽和C₄₋₉ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）などが例示できる。

【0089】

また、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸〔 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、（メタ）アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸（イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など）、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル（マレイン酸モノエチルなどのモノC₁₋₁₀アルキルエステルなど）など〕とオレフィン（エチレン、プロピレンなどの α -C₂₋₁₀オレフィンなど）との共重合体などが挙げられる。

【0090】

これらの有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0091】

(c) アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、 CaO 、 MgO などの金属酸化物、 LiOH 、 Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 などの金属水酸化物、金属無機酸塩 (Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 などの金属炭酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩など) などの無機化合物が含まれ、特に、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましい。また、前記化合物のうち、アルカリ土類金属化合物が好ましい。

【0092】

これらのアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0093】

(d) ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

【0094】

$$[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$$

(式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} などの2価金属イオンを示し、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの3価金属イオンを示す。 A^{n-} は CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} などの n 価 (特に1価又は2価) のアニオンを示す。 x は、 $0 < x < 0.5$ であり、 m は、 $0 \leq m < 1$ である。)

これらのハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0095】

なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業 (株) から入手可能である。

【0096】

(e) ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト [最小単位セルがアルカリ及び/又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト (A型、X型、Y型、L型、及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト; チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど) など] などが使用できる。

【0097】

これらのゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0098】

(f) ホスフィン化合物

ホスフィン化合物には、アルキルホスフィン (例えば、トリエチルホスフィンなどのトリ直鎖又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキルホスフィンなど)、シクロアルキルホスフィン (例えば、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリ C_{5-12} シクロアルキルホスフィンなど)、アリールホスフィン (例えば、トリフェニルホスフィン、 p -トリルジフェニルホスフィン、 j - p -トリルフェニルホスフィン、トリ- m -アミノフェニルホスフィン、トリ(2, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(o -, m -又は p -トリル)ホスフィンなどのアミノ基や C_{1-4} アルキル基などの置換基を有していてもよいトリ C_{6-12} アリールホスフィンなど)、アラールホスフィン (例えば、トリ(o -, m -又は p -アニル)ホスフィンなどのトリ(C_{6-12} アリール C_{1-4} アルキル)ホスフィンなど)、アリールアルケニルホスフィン (例えば、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィンなどのモノ又はジ C_{6-12} アリール-ジ又はモノ C_{2-10} アルケニルホスフィンなど)、アリールアラールホスフィン (例

例えば、p-アニシルジフェニルホスフィン、ジ(p-アニシル)フェニルホスフィンなどのモノ又はジC₆₋₁₂アリール-ジ又はモノ(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィン；メチルフェニル-p-アニシルホスフィンなどのC₁₋₁₀アルキル基などの置換基を有していてもよいC₆₋₁₂アリール-(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンなど)、ビスホスフィン類[例えば、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのビス(ジC₆₋₁₂アリールホスフィノ)C₁₋₁₀アルカン]などのホスフィン化合物などが例示できる。これらのホスフィン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0099】

これらの耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に、塩基性窒素含有化合物と、有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト、ゼオライト、及びホスフィン化合物から選択された少なくとも一種とを組み合わせて用いると、より少量で耐熱安定性を付与することもできる。

【0100】

樹脂組成物が耐熱安定剤を含む場合、前記耐熱安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.01~2重量部)程度の範囲から選択できる。

【0101】

(耐候(光)安定剤)

耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物及び(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒドロキシアリール-1,3,5-トリアジン系化合物などが挙げられる。

【0102】

(a)ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ(t-ブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ(t-アミル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びC₁₋₆アルキル基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラールキル(又はアリール)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類；2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₂アルコキシ)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類などが挙げられる。

【0103】

これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、特に、ヒドロキシル基及びC₃₋₆アルキル基置換C₆₋₁₀アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、並びにヒドロキシル基及びC₆₋₁₀アリール-C₁₋₆アルキル(特にフェニル-C₁₋₄アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などが好ましい。

【0104】

(b)ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン；2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基、及びヒドロキシル置換アリール又はアラールキル基を有するベンゾフェノン類など)；ヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₆アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒド

ロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど) などが挙げられる。

【0105】

これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換C₆₋₁₀アリール(又はC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル)基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換フェニル-C₁₋₄アルキル基を有するベンゾフェノン類などが好ましい。

【0106】

(c)芳香族ベンゾエート系化合物

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類(特にアルキルフェニルサリシレートなど)が挙げられる。

【0107】

(d)シアノアクリレート系化合物

シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジアリールアクリレート類(特にシアノ基含有ジフェニルアクリレートなど)などが挙げられる。

【0108】

(e)シュウ酸アニリド系化合物

シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいアリール基(フェニル基など)などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。

【0109】

(f)ヒドロキシアリール-1,3,5-トリアジン系化合物

ヒドロキシアリール-1,3,5-トリアジン系化合物としては、2,4-ジC₆₋₁₀アリール-6-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀アリール)-1,3,5-トリアジン[アリール基にC₁₋₁₀アルキル基、C₁₋₁₈アルコキシ基、C₁₋₁₀アルコキシC₁₋₁₀アルコキシ基、C₆₋₁₀アリールオキシ基、C₆₋₁₀アリールC₁₋₆アルコキシ基などの置換基を有していてもよい2,4-ジC₆₋₁₀アリール-6-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀アリール)-1,3,5-トリアジン、例えば、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンなどのヒドロキシアリールトリアジン; 2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、これらの2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンに対応する2,4-ジ(p-トリル又は2',4'-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-C₁₋₁₆アルコキシフェニル)-1,3,5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアリールトリアジン; 2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ(p-トリル又は2',4'-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジンなどのヒドロキシラルキルオキシアリールトリアジン; 2,4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ブトキシエトキシ)フェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヘキシル

オキシエトキシ) フェニル) -1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアルコキシアリールトリアジンなどが挙げられる。これらのうち、アリールがフェニルであるヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物を用いてもよい。

【0110】

これらの耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよく、また、同種又は異種の耐候(光)安定剤を二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0111】

耐候(光)安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0112】

なお、耐候(光)安定剤と、前記ヒンダードアミン系化合物(酸化防止剤)とを組み合わせる用いるのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物とヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。耐候(光)安定剤(特に、ベンゾトリアゾール系化合物)に対するヒンダードアミン系化合物の割合(重量比)は、例えば、ヒンダードアミン系化合物/耐候(光)安定剤=0/100~80/20、好ましくは10/90~70/30、さらに好ましくは20/80~60/40程度であってもよい。

【0113】

(着色剤)

着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

【0114】

無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

【0115】

有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

【0116】

上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせる用いてもよい。光遮蔽効果の高い着色剤(カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料(特に、カーボンブラック、ペリレン系黒色顔料)など)を用いると、耐候(光)性を向上できる。

【0117】

着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部程度である。

【0118】

本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤(リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤など)、特定カルボン酸(特開2000-239484号公報に記載のカルボン酸など)、耐衝撃性改良剤[アクリル系コアシェルポリマー、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、スチレン系エラストマー、熱可塑性ポリエステル系エラストマーなど]、光沢性制御剤[アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体);スチレン系樹脂(スチレンの単独又は共重合体など)など]、摺動性改良剤[オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂など]、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、界面活性剤、抗菌剤、抗カビ剤、芳香剤、香料、各種ポリマー[ポリカーボ

ネート系樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又は樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂（ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD/L-乳酸、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸（D-、L-又はD/L-乳酸）との共重合体など）など]、充填剤などを1種で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0119】

また、必要に応じて、本発明の成形品の性能を向上させるために、慣用の繊維状、板状、粉粒状などの充填剤を単独で又は二種以上組み合わせて配合してもよい。繊維状充填剤としては、無機繊維（ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維（ウイスキー）など）、有機繊維（アミド繊維など）などが例示できる。板状充填剤としては、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。粉粒状充填剤としては、金属酸化物（酸化亜鉛、アルミナなど）、硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなど）、炭酸塩（炭酸カルシウムなど）、ガラス類（ミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスバルーンなど）、ケイ酸塩（タルク、カオリン、シリカ、ケイソウ土、クレー、ウォラスナイトなど）、硫化物（二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど）、炭化物（フッ化黒鉛、炭化ケイ素など）、窒化ホウ素などが例示できる。

【0120】

（ポリアセタール樹脂組成物の製造方法）

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、前記抑制剤組成物と、必要により他の添加剤〔安定剤（酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候（光）安定剤）、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤〕とを慣用の方法で混合することにより調製できる。抑制剤組成物は、予めカルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを混合した後、他の成分（ポリアセタール樹脂及び必要により他の添加剤）と混合してもよく、それぞれの成分と、前記他の成分とを混合してもよい。

【0121】

ポリアセタール樹脂組成物は、例えば、（1）全成分を主フィード口からフィードして、押出機（一軸又は二軸押出機など）により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、（2）抑制剤組成物のうちカルボン酸ヒドラジドを含まない成分（ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など）を主フィード口から、そして少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドを含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など）をサイドフィード口からフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、（3）前記抑制剤組成物の一部を含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など）を主フィード口から、そして残りの前記抑制剤組成物を含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など）をサイドフィード口からフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法（4）一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、（5）ポリアセタール樹脂のペレットに前記抑制剤組成物を散布、コーティング（表面コートなど）などにより共存又は付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。

【0122】

これらの方法のうち、上記（1）、（2）及び（3）の方法が好ましく、特に、一カ所以上の脱揮ベント口を有する一軸又は二軸押出機で、熔融混合するのが好ましい。また、カルボン酸ヒドラジドのサイドフィードは、脱揮ベント口の前及び後の何れのフィード口からも可能である。さらに、押出調製過程において、水及び／又はアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールなど）などの加工助剤をプリブレンド又は脱揮ベント口より前のフィード口より注入し、脱揮ベント口より水及び／又はアルコール類を含む揮発成分を脱揮除去することにより成形品から発生するホルムアルデヒド量をさらに低減することもできる。前記加工助剤としての水及び／又はアルコール類の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、通

常、0～20重量部の範囲から選択でき、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部程度であってもよい。

【0123】

また、特にポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを押出機で熔融混合する場合には、アルデヒド抑制剤組成物を構成するカルボン酸ヒドラジドのホルムアルデヒドの反応捕捉速度が速い一方、ホルムアルデヒドの反応捕捉量も限定されているため、押出機のサイドフィード口から少なくともアルデヒド捕捉剤組成物を構成するカルボン酸ヒドラジドの一部又は全部をサイドフィードする押出調製法、及び／又は押出機内での熔融混練時間（平均滞留時間）を短時間、例えば、300秒以下（例えば、5～300秒程度）、好ましくは250秒以下（例えば、10～250秒程度）、さらに好ましくは200秒以下（例えば、10～200秒程度）、特に10～150秒程度にする押出調製法が好ましく用いられる。

【0124】

なお、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体（例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体）と他の成分（アルデヒド抑制剤組成物、他の添加剤（安定剤、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤など）など）とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0125】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成形加工（特に熔融成形加工）工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、押出加工又は成形加工に伴って、カルボン酸ヒドラジドに起因して樹脂又は樹脂組成物の変色するのを防止できる。

【0126】

（成形体）

本発明には、前記樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。本発明の成形体は、ポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを組み合わせ含んでおり、押出及び／又は成形加工安定性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積1cm²当たり2～5μg程度及び／又は湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積1cm²当たり3～6μg程度である。

【0127】

これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩から構成されるアルデヒド抑制剤組成物の配合により、これまでのカルボン酸ヒドラジド単独より少ない添加量で成形品からのホルムアルデヒド発生量を効果的にこれまで到達し得なかった領域までホルムアルデヒド発生量を抑制できる。具体的には、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm²当たり1.5μg以下、好ましくは0～1.0μg、さらに好ましくは0～0.6μg程度であり、通常、0.001～1.0μg、さらには0～0.1μg程度も達成可能である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm²当たり2.5μg以下（0～2μg程度）、好ましくは0～1.2μg、さらに好ましくは0～0.4μg、さらには0～0.2μg程度も達成可能であり、通常、0.001～1.2μg程度であってもよい。

【0128】

本発明の成形体は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよいが、特に、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している場合が多い。本発明の成形体は、より過酷な環境に対応できる材料として使用することもできる。

【0129】

なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0130】

ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10 \sim 50 \text{ cm}^2$ となる程度）を密閉容器（容量 20 mL ）に入れ、温度 80°C で 24 時間放置する。その後、この密閉容器中に水を 5 mL 注入し、この水溶液のホルマリン量を JIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0131】

また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0132】

ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10 \sim 100 \text{ cm}^2$ となる程度）を、蒸留水 50 mL を含む密閉容器（容量 1 L ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 60°C で 3 時間放置する。その後、室温で 1 時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量を JIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0133】

本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを含む限り、慣用の添加剤（通常の安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50 \sim 100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明のアルデヒド抑制剤は、アルデヒド生成源に近接させて用いる用途、例えば、包装材料又は梱包材（紙、袋、容器など）、建材（壁紙、合板など）、フィルター（不織布フィルターなど）、樹脂ペレットなどの粉粒状成形品などの用途において有用である。また、ポリアセタール樹脂組成物は、慣用の成形方法（例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールディングなどの方法）で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0135】

また、本発明の成形体（成形品）は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自動車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管部品、日用品（生活）・化粧品用部品、及び医用（医療・治療）部品として好適に使用される。

【0136】

より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。

【0137】

電気・電子部品（機構部品）としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材〔例えば、カセットテープレコーダーなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 8 mm ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセッサ、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩

具、電話機、コンピューターなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー（登録商標）ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0138】

さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類（スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど）、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

【実施例】

【0139】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0140】

なお、実施例及び比較例において、加工安定性（成形品の変色傾向）、乾式及び湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

【0141】

[加工安定性（成形品の色相）]

射出成形機を用いて、ポリアセタール樹脂組成物で形成されたペレットから特定形状の平板状の成形品（100mm×40mm×2mm）を成形し、成形品の変色（色相）を目視観察により評価した。

【0142】

[湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性]

平板状試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm²）を蒸留水50mLを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に2枚吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJISK0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm²）を算出した。

【0143】

さらに、試験後の平板状試験片の成形品の表面を観察し、染み出し物の程度を以下の基準で評価した。

○：全く染み出しが見られない

△：僅かな染み出しが見られる

×：著しい染み出しが見られる。

【0144】

[乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm²）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20mL）に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mLをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JISK0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm²）を算出した。

【0145】

実施例 1～3 及び 5～18

ポリアセタール樹脂コポリマー 100 重量部に、カルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候（光）安定剤を表 1 に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所の減圧ベント口を有する 30mm 径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合（押出条件： $L/D=35$ 、押出温度＝200℃、スクリー回転数＝100rpm、ベント真空度＝70cmHg（93.1kPa）、吐出量＝15Kg/hr、平均滞留時間100秒）し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、加工安定性（成形品の変色性）、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表 1 及び 2 に示す。

【0146】

実施例 4

ポリアセタール樹脂コポリマー 95 重量部に、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤を表 1 に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所の減圧ベント口を有する 30mm 径の二軸押出機の主フィード口に投入するとともに、ポリアセタール樹脂コポリマー 5 重量部とカルボン酸ヒドラジド 0.1 重量部をサイドフィード口より投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、加工安定性（成形品の変色性：色相）、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0147】

比較例 1～5

尚、比較のために、カルボン酸ヒドラジド化合物を添加しない例（比較例 1）、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を添加しない例（比較例 2）、脂肪族カルボン酸ヒドラジド化合物とモノカルボン酸金属塩とを添加した例（比較例 3）、芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物とモノカルボン酸金属塩を添加した例（比較例 4, 5）について、上記と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【0148】

【表1】

表1

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリセタール樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
カルボン酸ヒドライド b (重量部)	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.2	b-1 0.1	b-2 0.2	b-3 0.2	b-4 0.3	b-5 0.3	b-6 0.5	b-1 0.2	b-1 0.2	b-2 0.2
(ヒドキシ多価)カルボン酸金属塩 c (重量部)	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-2 0.03	c-1 0.03
酸化防止剤 d (重量部)	—	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-2 0.3	d-3 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3
加工安定剤 e (重量部)	—	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-2 0.2	e-3 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-4 0.2	e-4 0.2	e-4 0.2
耐熱安定剤 f (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
着色剤 g (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐候(光)安定剤 h (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
加工安定性 (成形品の色相)	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白	白
水素発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.20	0.04	0.05	0.06
水素発生量 乾式 (μg/cm ²)	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0149】

【表 2】

表 2

	実施例							
	13	14	15	16	17	18		
ポリセタール樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	
カルボン酸ヒドライド b (重量部)	b-1 0.05	b-1 0.05	b-1 0.10	b-1 0.3	b-1 0.3	b-5 0.3	b-5 0.3	
(ヒドキシ多価)カルボン酸金属塩 c (重量部)	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.1	c-1 0.1	c-1 0.1	
酸化防止剤 d (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.03	d-1 0.03	d-1 0.03	
加工安定剤 e (重量部)	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.1	
耐熱安定剤 f (重量部)	f-1 0.01	f-2 0.03	f-3 0.03	—	—	—	—	
着色剤 g (重量部)	—	—	—	g-1 0.5	—	—	—	
耐候(光)安定剤 h (重量部)	—	—	—	—	h-1 h-2 0.4 0.2	h-1 h-2 0.4 0.2	h-1 h-2 0.4 0.2	
加工安定性 (成形品の色相)	白	白	白	黒	白	白	白	
ヒドライド発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.05	0.06	0.02	0.11	0.20	0.19	0.19	
ヒドライド発生量 乾式 (μg/cm ²)	—	—	—	—	—	—	—	

【 0 1 5 0 】

【表 3】

表 3

	比較例				
	1	2	3	4	5
ポリアセタール樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
カルボン酸ヒドРАЗド b (重量部)	—	b-3 0.1	b-3 0.1	b-4 0.3	b-5 0.3
(ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩 c (重量部)	c-1 0.03	—	c-3 0.03	c-4 0.03	c-5 0.03
酸化防止剤 d (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3
加工安定剤 e (重量部)	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2
耐熱安定剤 f (重量部)	—	—	—	—	—
着色剤 g (重量部)	—	—	—	—	—
耐候(光)安定剤 h (重量部)	—	—	—	—	—
加工安定性(成形品の色相)	白	白	灰白	黄	黄
ホルムアルデヒド発生量 湿式($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	4.10	0.30	0.30	0.05	0.06
ホルムアルデヒド発生量 乾式($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1.60	0.17	—	—	—

【0151】

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、カルボン酸ヒドРАЗドとヒドロキシ多価カルボン酸ヒドРАЗドとの併用による相乗効果によりホルムアルデヒドの発生量が極めて少ない。そのため、作業及び使用環境を大きく改善できる。さらに、芳香族カルボン酸ヒドРАЗドを使用した場合でも加工安定性に優れ、変色の無い成形品を得ることができる。

【0152】

実施例 19

実施例 2 で得られたポリアセタール樹脂組成物のペレットを 1ヶ所のベント口を有する 30 mm 径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合(押出条件: $L/D=35$ 、押出温度 = 200°C 、スクリュウ回転数 = 100rpm 、ベント真空度 = 70cmHg (93.1kPa)、吐出量 = 15Kg/hr)する方法をもう一度繰り返し、総滞留時間 = 200 秒のペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、この試験片の色相及びホルムアルデヒド量の評価を行った。その結果、成形品の色相は白色であり、ホルムアルデヒドの発生量は、乾式: $0.08\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式: $0.14\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0153】

実施例 20

比較例 1 で得られたポリアセタール樹脂組成物のペレット(カルボン酸ヒドРАЗド未含有) 100 重量部に、0.1 重量部のカルボン酸ヒドРАЗド(b-1)及び 0.01 重量部のヒドロキシ多価カルボン酸金属塩(c-1)をポリエチレン袋に入れ、ブレンドしてカルボン酸ヒドРАЗド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を混合したポリアセタール樹脂のペレット組成物を得た。この組成物を用いて射出成形機により所定の試験片を成形し

た。この試験片の色相及びホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行った。その結果、成形品の色相は白色であり、また、ホルムアルデヒド発生量は、乾式： $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式： $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0154】

実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂コポリマー、カルボン酸ヒドラジド化合物、(ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤は以下の通りである。

【0155】

1. ポリアセタール樹脂コポリマー a

(a-1) : ポリアセタール樹脂コポリマー (メルトインデックス = $9 \text{ g}/10 \text{ 分}$)

(a-2) : ポリアセタール樹脂コポリマー (メルトインデックス = $27 \text{ g}/10 \text{ 分}$)

尚、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、 190°C 、 2169 g の条件下で求めた値 ($\text{g}/10 \text{ 分}$) である。

【0156】

2. カルボン酸ヒドラジド b

(b-1) : ドデカン二酸ジヒドラジド

(b-2) : セバシン酸ジヒドラジド

(b-3) : アジピン酸ジヒドラジド

(b-4) : イソフタル酸ジヒドラジド

(b-5) : 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド

(b-6) : ポリアクリル酸ヒドラジド [大塚化学(株)、アミノポリアクリルアミド、APA (平均分子量1万)]

【0157】

3. (ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩 c

(c-1) : クエン酸三カルシウム四水塩

(c-2) : クエン酸三マグネシウム九水塩

(c-3) : ステアリン酸カルシウム

(c-4) : ステアリン酸マグネシウム

(c-5) : 酢酸カルシウム。

【0158】

4. 酸化防止剤 d

(d-1) : トリエチレングリコールビス [3-(3-*t*-ブチル5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-2) : ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-3) : 2, 2'-メチレンビス (-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

【0159】

5. 加工安定剤 e

(e-1) : エチレンビスステアリルアミド

(e-2) : ポリエチレンオキシド [分子量: 35000]

(e-3) : モンタン酸エステル [東洋ペトロライト(株)製、LUZAWAX-EP]

(e-4) : グリセリンモノステアレート。

【0160】

6. 耐熱安定剤 (アルカリ土類金属塩、塩基性窒素化合物) f

(f-1) : 酸化マグネシウム

(f-2) : ビウレア

(f-3) : ナイロン6-66-610 [デュポン社製、Elvamide 8063 R]。

【0161】

7. 着色剤 g

(g-1) : カーボンブラック (アセチレンブラック)

8. 耐候（光）安定剤 h

- (h-1) : 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール
- (h-2) : ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂に添加して用いても樹脂を変色させることなく、しかも少量の添加で効率よくアルデヒドの発生を抑制する。

【解決手段】 アルデヒド生成源からのアルデヒドの発生を抑制するためのアルデヒド抑制剤組成物を、カルボン酸ヒドラジドと、このカルボン酸ヒドラジド 1 重量部に対して 0.01～100 重量部のヒドロキシ多価カルボン酸金属塩（クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸とアルカリ土類金属との塩など）とで構成する。また、ポリアセタール樹脂と、このポリアセタール樹脂 100 重量部に対して 0.001～20 重量部の前記抑制剤組成物とを組み合わせるポリアセタール樹脂組成物を構成してもよい。この樹脂組成物には、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候（光）安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤などを添加してもよい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 8 0 1 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 0 0 0 6 3 2 3]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 月 1 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 ポリプラスチックス株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 5 月 7 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号
氏 名 ポリプラスチックス株式会社